

81

Int. Cl.:

C 08 f, 15/24

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



82

Deutsche Kl. 39 b4, 15/24

10

11

Offenlegungsschrift 1927 270

21

Aktenzeichen: P 19 27 270.9

22

Anmeldetag: 29. Mai 1969

43

Offenlegungstag: 3. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Vinylidenchlorid-Polymerisaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Reinhard, Dr. Hans, 6703 Limburgerhof;
Müller, Dr. Alfred, 6843 Biblis;
Druschke, Dr. Wolfgang, 6710 Frankenthal

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1927 270

11.70 009 849/1831

7'90

Überzügen aus vinylidenchloridreicheren Mischpolymerisaten bei niedrigeren Temperaturen gesiegelt werden.

1927270

In der DAS 1 250 577 werden ausserdem Überzugsmittel auf der Basis wässriger Dispersionen von Vinylidenchlorid-Copolymerisaten beschrieben, die in Mengen von 50 bis 99 Gewichtsprozent amorphe Mischpolymerisat-Teilchen und in Mengen von 50 bis 1 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die dispergierten Polymerisate, kristalline Mischpolymerisat-Teilchen enthalten. Derartige Gemische sind nur wenig lagerstabiler als wässrige Dispersionen von 92 oder mehr Gewichtsprozent Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthaltenden Mischpolymerisaten. Überzüge aus diesen Dispersionen weisen auch ein verhältnismässig schlechtes Block- und Schlupfverhalten auf, und erfordern daher Antiblockmittel bzw. Gleitmittelszusätze. Wegen des erforderlichen hohen Anteils an kristallinem Material ist die Filmbildung sehr erschwert. Ausserdem ist die Herstellung derartiger Gemische technisch verhältnismässig aufwendig, da in zwei getrennten Polymerisationsgefässen gearbeitet werden muss.

Schliesslich ist es aus der französischen Patentschrift 1 461 993 bekannt, wässrige Dispersionen von Vinylidenchlorid-Copolymerisaten in einem zweistufigen Polymerisationsverfahren herzustellen. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein Monomerengemisch in wässriger Emulsion polymerisiert, das 88 bis 96 % Vinylidenchlorid, 2 bis 9 % eines niederen Acrylesters und 1 bis 10 % Acrylsäure enthält. Erhalten wird ein verhältnismässig hartes Polymerisat. Nach Beendigung der Polymerisation wird ein weiteres Monomerengemisch zu der erhaltenen wässrigen Dispersion gegeben, das 60 bis 88 % Vinylidenchlorid, 11 bis 99 % Acrylnitril oder eines Acrylats oder Methacrylats eines niederen Alkohols und 1 bis 10 % Acryl- oder Methacrylsäure enthält und das, für sich polymerisiert, ein verhältnismässig weiches Polymerisat ergibt. Überzüge, die aus diesen, nach dem bekannten zweistufigen Polymerisationsverfahren erhaltenen wässrigen Dispersionen hergestellt sind, weisen zwar ein verbessertes Verhalten beim Siegeln, dafür aber ein schlechteres Blockverhalten auf. Zwar kann das Block- und Gleitverhalten von Polyvinylidenchlorid-Polymerisat-Überzügen durch Zusätze von Antiblock- bzw. Gleit-

1927270

Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-n-Butoxymethylacrylamid, N-Methoxymethyl-methacrylamid, Maleinsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure und deren Salze, Styrol oder Olefine, wie Äthylen und besonders Butadien enthalten. Die Zusammensetzung des Monomerengemisches (A) soll jedoch so gewählt werden, dass daraus bei der Emulsionspolymerisation unter üblichen Bedingungen Mischpolymerisate eines Erweichungspunktes zwischen -20°C und 40°C , vorzugsweise zwischen $+10^{\circ}\text{C}$ und $+40^{\circ}\text{C}$ gemessen nach Fikentscher, BASF "Handbuch der Chemie" Ausgabe 1963, Seite 89 liegen.

Als Monomerengemisch (B) sind Gemische aus 92 bis 99,5 % Vinylidenchlorid und 0,5 bis 8 Gewichtsprozent monoäthylenisch ungesättigten Estern von besonderem Interesse. Als monoolefinisch ungesättigte Ester sind Ester aus Acryl- und Methacrylsäure und 1 bis 10 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkanolen, z.B. Acryl- und Methacrylsäuremethylester, -äthylester, -n-butylester, -tert.-butylester und Vinylester 1 bis 12 C-Atome enthaltender gesättigter aliphatischer Carbonsäuren, wie besonders Vinylacetat und Vinylacrylat, besonders geeignet. In der zweiten Stufe des Verfahrens kann auch ausschliesslich Vinylidenchlorid in der in der ersten Stufe des Verfahrens erhaltenen wässrigen Dispersion polymerisiert werden. Als Comonomere für das Monomerengemisch (B) kommen in manchen Fällen auch Acrylnitril, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, und in Mengen bis zu etwa 3 Gewichtsprozent monoolefinisch ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Vinylsulfonsäure und ihre Salze und Vinylphosphonsäure in Frage. Die Zusammensetzung des in der zweiten Stufe des Verfahrens polymerisierten Monomerengemisches soll so gewählt werden, dass der Erweichungspunkt von ausschliesslich daraus hergestellten Polymerisaten zwischen 60 und 200°C , vorzugsweise zwischen 80 und 160°C , gemessen nach der im vorhergehenden Absatz angegebenen Methode, liegt.

Die nach dem neuen 2-stufigen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellten Mischpolymerisate sollen mindestens 60 % ihres Gewichts, vorzugsweise über 80 % ihres Gewichts und im

009849/1831

allgemeinen nicht über 95 % ihres Gewichtes Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthalten. Das Verhältnis der Menge der Monomeren (A) zu den Monomeren (B) soll bei dem Polymerisationsverfahren zwischen 1 : 2 und 10 : 1, vorzugsweise zwischen 3 : 1 und 5 : 1 liegen.

Bei dem neuen Verfahren können die üblichen Emulgatoren und Katalysatoren für die Emulsionspolymerisation verwendet werden. Geeignete Emulgatoren sind z.B. in dem Buch von Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1 auf den Seiten 192 bis 208 angegeben. Als Emulgatoren vorgezogen werden Alkylsulfonate, deren Alkylgruppen 12 bis 24 C-Atome enthalten, Alkarylsulfonate, die meist einen Benzolkern und 7 bis 12 C-Atome enthaltende Alkylgruppen aufweisen, Alkarylsulfonate die Ätherbrücken enthalten, sowie Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Äthoxylierungsprodukte von 12 bis 20 C-Atomen enthaltenden Alkoholen, Fettaminen oder Fettsäureamiden, die meist 5 bis 30, insbesondere 10 bis 30 Äthylenoxidreste aufweisen. Derartige Alkoxylierungsprodukte können auch sulfiert sein. Geeignete Emulgatoren sind z.B. Äthoxylierungsprodukte des Spermlalkohols mit 12 bis 18 Äthylenoxidresten, Sulfierungsprodukte von Äthoxyliertem Isononylphenol mit 5 bis 30 Äthylenoxidresten, Äthoxylierungsprodukte aus Stearinsäureamid und Ölsäureamid mit 10 bis 30 Äthylenoxidresten sowie Alkylsulfate, wie besonders Laurylsulfat.

Als Katalysatoren kommen die üblichen radikalbildenden Initiatoren, z.B. wasserlösliche peroxidische Verbindungen, wie Wasserstoffperoxid, und Persulfate, wie Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, sowie Azo-bis-carbonsäureamide und Azo-bis-carbonsäurenitrile, wie Azo-bis-buttersäurenitril, sowie in manchen Fällen wasserunlösliche Peroxide, wie Benzoylperoxid, in Betracht. Zusätzlich zu derartigen Stoffen können der wässrigen Phase bei der Polymerisation oft mit Vorteil weitere Hilfsstoffe, wie Puffersubstanzen und Regler zugesetzt werden.

Bei dem neuen Verfahren polymerisiert man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C. Dabei arbeitet man gegebenenfalls unter Verwendung üblicher Redoxkatalysatoren, wenn man im

Temperaturbereich von 0 bis 70°C polymerisiert. Vorzugsweise wird die Polymerisation in der ersten Stufe im Bereich von 40 bis 70°C, in der zweiten Stufe zwischen 40 und 70°C durchgeführt. Die Menge an Katalysatoren beträgt bei der ersten und zweiten Stufe des Verfahrens von 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,2 bis 0,4 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomeren (A) bzw. (B). Bei der ersten und zweiten Stufe des Verfahrens können die gleichen oder verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden, und man arbeitet im allgemeinen derart, dass die Konzentration der fertigen Dispersion zwischen etwa 40 und 60 Gewichtsprozent Copolymerisat, bezogen auf die Gesamtdispersion liegt. Die Monomeren können bei der praktischen Durchführung des Verfahrens in der ersten und zweiten Stufe jeweils kontinuierlich oder portionsweise dem Polymerisationsmedium zugeführt werden. Man kann aber auch zunächst die Monomeren (A) in der ersten Stufe des Verfahrens in der wässrigen Phase vorlegen und polymerisieren und dann die Monomeren (B) in der zweiten Stufe des Verfahrens kontinuierlich zu dem Reaktionsgemisch zulaufen lassen. Umgekehrt ist es möglich, die Monomeren (A) in der ersten Stufe des Verfahrens unter kontinuierlicher Zuführung zu dem Polymerisationsgefäß zu polymerisieren und nach Abschluss der Polymerisation die Monomeren (B) in einer oder mehreren Portionen zuzugeben. Die Monomeren (A) sollen vor Zugabe der Monomeren (B) zumindestens 90 % der eingesetzten Menge polymerisiert sein. Vorzugsweise polymerisiert man bis zu praktisch vollständigem Umsatz.

Nach dem neuen Verfahren erhält man wässrige Dispersionen von Vinylidenchlorid-Copolymerisaten, die sich mit Vorteil zur Herstellung von Überzügen, insbesondere auf flächigen Substraten, wie Folien aus Polyäthylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylenglykolteterephthalat und regenerierter Cellulose, sowie auf Papier, Pergament und Metallfolien, z.B. Aluminiumfolien, eignen. Sie können in an sich üblicher Weise auf derartige flächige Substrate aufgebracht werden. Die neuen Dispersionen weisen eine ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit auf und ergeben Überzüge von ausgezeichneter Flexibilität und Elastizität, die eine hohe Siegelnahtfestigkeit aufweisen und im Vergleich zu herkömmlichen gut siegelbaren Überzügen stark vermin-

derte Neigung zum Blocken haben. Überraschenderweise treten bei Verwendung der neuen Dispersionen bei der Verfilmung auch bei mehrschichtigem Auftrag praktisch keine Schwierigkeiten auf.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einem Rührkessel werden 640 Teile Wasser, 16 Teile paraffinsulfonsaures Natrium mit einer Kettenlänge von C_{12} bis C_{18} , 3,2 Teile Natriumpyrophosphat, 4 Teile vinylsulfonsaures Natrium und 1,2 Teile Acrylsäureamid vorgelegt. Der pH-Wert der Mischung wird durch Zugabe von geringen Mengen Phosphorsäure auf 6 eingestellt. Dann werden 350 Teile Vinylidenchlorid, 36 Teile Acrylsäureäthylester und 16 Teile Acrylsäurebutylester zugegeben. Nachdem die Luft durch Stickstoff verdrängt wurde, gibt man 2,4 Teile Kaliumpersulfat, gelöst in 40 Teilen Wasser zu und polymerisiert die Mischung etwa 10 Stunden bei 55°C . Man erhält ein Copolymerisat mit einem Erweichungspunkt von $+15^{\circ}\text{C}$. Zu dieser Dispersion gibt man ein Gemisch von 258 Teilen Vinylidenchlorid und 8 Teilen Acrylsäuremethylester sowie 5 Teile des oben genannten Emulgators in 50 Teilen Wasser. (Für sich allein polymerisiert würde die Monomerenmischung ein Copolymerisat vom Erweichungspunkt 120°C ergeben). Nach der Zugabe wird weitere 5 Stunden bei 55°C polymerisiert.

Man erhält eine Dispersion, die mindestens 3 Monate stabil ist. Beschichtungen aus dieser Dispersion auf z.B. Papier oder Kunststofffolien sind sehr flexibel und blocken auch unter hohen Belastungen nicht. Zur Prüfung der Blockfestigkeit wurden die Beschichtungen Schicht gegen Schicht unter einem Druck 200 kg/cm^2 , 1 Stunde bei 60°C gelagert. Es wurde kein Blocken beobachtet.

Die Beschichtungen ergeben nach Siegelung bei 140°C ($1/4$ Sekunden mit $2,5\text{ kg/cm}^2$) eine Siegelnahtfestigkeit von 900 g. Die Siegelnahtfestigkeit wurde an 1,5 cm breiten Streifen mit einer Reißmaschine bestimmt.

1927270

Beispiel 2

In einem Rührkessel werden 730 Teile Wasser, 40 Teile Dodecylbenzolsulfonat Natrium, 2,8 Teile vinylsulfonsaures Natrium, 9,2 Teile Natriumpyrophosphat und 4 Teile Acrylsäureamid vorgelegt. Anschliessend wurden der Mischung 3,2 Teile Natriumpersulfat zugefügt. Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff werden 60 Teile Vinylchlorid und 840 Teile Vinylidenchlorid zugegeben und 10 Stunden bei 55°C polymerisiert. Man erhält ein Copolymerisat mit dem Erweichungspunkt von +30°C. Zu dieser Emulsion lässt man innerhalb 2 Stunden bei 55°C eine Emulsion von 300 Teilen Wasser, 1,7 Teilen Natriumpersulfat, 13 Teilen Dodecylbenzolsulfonat Natrium, 340 Teilen Vinylidenchlorid und 20 Teilen Acrylsäureäthylester zulaufen. Nach Beendigung des Zulaufs wird noch 2 Stunden bei 60°C nachpolymerisiert. (Für sich allein polymerisiert würde die in der 2. Stufe des Verfahrens zugegebene Monomerenmischung ein Copolymerisat vom Erweichungspunkt 150°C ergeben). Die Dispersion ist mindestens 3 Monate stabil. Beschichtungen aus der Dispersion blocken nicht und ergeben unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen eine Siegelnahtfestigkeit von etwa 700 g.

Beispiel 3

In einem Rührkessel werden 330 Teile Wasser, 30 Teile eines in üblicher Weise hergestellten Umsetzungsproduktes aus Isooctylphenolsulfonat und 25 Mol Äthylenoxid, 2,1 Teile Natriumphosphat, 2 Teile vinylsulfonsaures Natrium und 1 Teil Acrylsäureamid vorgelegt. Der pH-Wert der Mischung wird durch Zugabe von geringen Mengen Phosphorsäure auf 6 eingestellt. Dann werden 356 Teile Vinylidenchlorid, 32 Teile Acrylnitril und 12 Teile Itaconsäure zugegeben. Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff gibt man 2,2 Teile Kaliumpersulfat gelöst in 40 Teilen Wasser zu und polymerisiert die Mischung etwa 5 Stunden bei 60°C. Man erhält ein Copolymerisat mit dem Erweichungspunkt +35°C. Zu dieser Dispersion gibt man unter Beibehaltung einer Temperatur von 60°C ein Gemisch von 129 Teilen Vinylidenchlorid und 4 Teilen Acrylsäuremethylester sowie eine Lösung von 0,5 Teilen Kalium-

persulfat und 5 Teile des in der ersten Stufe des Verfahrens eingesetzten Emulgators in 150 Teilen Wasser. (Das Monomeren-gemisch würde, für sich alleine polymerisiert ein Polymerisat des Erweichungspunktes 130°C ergeben). Nach der Zugabe wird weitere 3 Stunden bei 60°C polymerisiert. Die gemäss des Verfahrens erhaltene Dispersion ist mindestens 2 Monate stabil.

Beschichtungen aus dieser Dispersion sind sehr flexibel und blocken auch unter den oben genannten Prüfbedingungen nicht. Die Siegelnahtfestigkeit beträgt etwa 900 g.

Vergleichsversuch 1

Das in Beispiel 1 in der ersten Stufe des Verfahrens eingesetzte Monomeregemisch wird, wie dort angegeben, in Emulsion polymerisiert. Die erhaltene Dispersion ist zwar ebenfalls mindestens 3 Monate stabil, Beschichtungen aus dieser Dispersion blocken jedoch stark.

Vergleichsversuch 2

Es wird das in Beispiel 1 in der zweiten Stufe des Verfahrens eingesetzte Monomeregemisch für sich allein in Emulsion polymerisiert. Die erhaltene Dispersion kristallisiert so schnell, dass die Dispersion nur wenige Stunden stabil ist.

Vergleichsversuch 3

Ein Monomeregemisch gemäss Beispiel 1 wurde nicht in 2, sondern in 1 Stufe polymerisiert. Man erhält eine Dispersion mit einheitlich aufgebaute Polymerisat. Die Zusammensetzung der Monomeren im Copolymerisat entspricht der Endzusammensetzung der Monomeren in der Dispersion gemäss Beispiel 1. Die erhaltene Dispersion ist jedoch nur 1 Monat stabil, ausserdem blocken Beschichtungen aus dieser Dispersion. Wegen der Neigung zum Blocken kann die Dispersion nicht als Beschichtungsstrichmaterial bei der Beschichtung von Papier oder Folien eingesetzt werden.

1927270

Vergleichsversuch 4

Die nach Vergleichsversuch 1 und 2 erhaltenen Dispersionen wurden miteinander gemischt. Das Mischungsverhältnis der beiden Dispersionen entspricht dabei dem Verhältnis der Monomerenmenge für die erste und zweite Stufe der Copolymerisation gemäss Beispiel 1. Ausser dem Nachteil, dass die Dispersion gemäss Vergleichsversuch 2 wegen der raschen Kristallisation der Teilchen nur schwer hergestellt und praktisch nicht gelagert werden kann, zeigt sich, dass auch die Mischung nur 1 Tag stabil ist. Ausserdem bildet die Dispersionsmischung nur schwer einen geschlossenen Film. Die Filme sind zwar blockfrei, siegeln aber schlecht und ihre Siegelnahtfestigkeit beträgt nur 100 g.

Vergleichsversuch 5

Das im Beispiel 2 in der ersten Stufe des Verfahrens eingesetzte Monomergemisch wird, wie dort angegeben, in Emulsion polymerisiert. Die erhaltene Dispersion ist zwar mindestens 3 Monate stabil, doch blocken Beschichtungen aus dieser Dispersion stark.

Vergleichsversuch 6

Es wurde versucht das in Beispiel 2 der zweiten Stufe des Verfahrens eingesetzte Monomergemisch für sich allein in Emulsion zu polymerisieren. Das Produkt kristallisiert jedoch so schnell, dass keine stabile Emulsion erhalten wird.

Vergleichsversuch 7

Zu dem in Beispiel 2 genannten Hilfsstoffsystem gibt man ein Monomergemisch, dessen Zusammensetzung der Endzusammensetzung des Polymerisats in Beispiel 2 entspricht. Man erhält eine Dispersion, die nur 1 Monat stabil ist. Beschichtungen aus dieser Dispersion auf Papier oder Folien blocken.

009849/1931

Vergleichsversuch 8

Zum Vergleich wird das in Beispiel 3 für die erste Stufe angegebene Monomergemisch für sich allein in Emulsion polymerisiert. Die erhaltene Dispersion ist etwa 2 Monate stabil. Beschichtungen aus dieser Dispersion blocken stark. Die Siegelnahtfestigkeit beträgt 600 g.

Vergleichsversuch 9

Ein Monomergemisch gemäss der in Beispiel 3 im gesamten eingesetzten Monomeren wird für sich allein unter sonst gleichen Bedingungen in Emulsion polymerisiert. Es wird eine Dispersion erhalten, die nur wenige Tage stabil ist. Daraus hergestellte Beschichtungen blocken.

1927276

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Vinylidenchlorid-Polymerisaten durch zweistufige Copolymerisation von Überwiegenden Mengen Vinylidenchlorid mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren in wässriger Emulsion in Gegenwart üblicher Emulgatoren und Polymerisationskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein Gemisch (A) aus Vinylidenchlorid und anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, das für sich polymerisiert ein Emulsionsmischpolymerisat eines Erweichungspunktes von ~~20 bis 40°C~~^x ergibt, bis zu einem Umsatz von mindestens 90 % in Emulsion polymerisiert und zu dem Reaktionsgemisch ein Gemisch (B) aus Vinylidenchlorid und gegebenenfalls anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, das für sich polymerisiert ein Emulsionspolymerisat eines Erweichungspunktes von 60 bis 200°C ergibt, fügt und fertig polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Gemisch (A) zu Gemisch (B) von 1 : 2 bis 10 : 1 beträgt und die Zusammensetzung der Gemische (A) und (B) so gewählt wird, dass das in der erhaltenen Dispersion dispergierte Copolymerisat mindestens 60 % seines Gewichtes Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthält.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

wd

X *... ..*
... ..
... ..

Reg... 31.2.00

009849/1831

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(C) WPI/Derwent

AN - 1986-109310 [17]

A - [001] 014 034 037 04- 040 051 061 062 063 064 071 074 076 077 081 082
 083 084 085 090 092 098 145 23- 231 232 233 27& 28& 33- 395 398 431
 432 433 434 477 51& 512 525 526 53& 532 533 534 535 59& 656 688 729

AP - JP19840170472 19840817

CPY - SHOW

DC - A14 A82 G02

FS - CPI

IC - C09D3/72 ; C09D5/00

KS - 0003 0209 0210 0218 0231 0495 0496 0502 0503 0530 0531 0537 0538 0544
 0545 0551 0552 0558 0559 0565 0566 0572 0573 0579 0580 0593 0594 0600
 0601 0759 0836 0970 0971 1992 2420 2422 2423 2424 2559 2673 2718 2792
 3006 3007 3013 3014 3020 3021 3027 3028 3034 3035 3041 3042 3152 3240
 3249 3251

MC - A04-E A04-E01 A04-F06E7 A10-E02 A12-B01B G02-A02B G02-A02C G02-A02D
 G02-A02D2 G02-A05

PA - (SHOW) SHOWA DENKO KK

PN - JP61051068 A 19860313 DW198617 008pp

PR - JP19840170472 19840817

XA - C1986-046680

XIC - C09D-003/72 ; C09D-005/00

AB - J61051068 Coating is of solvent type and contains (A) graft polymer
 and (B) at least one vinyl resin for coating selected from among vinyl
 chloride resin, vinylidene chloride resin and butyral resin.

- (A) is obtd. by graft polymerising 0.01 to 50 pts. wt. of
 perfluoroalkyl gp.-contg. (meth)acrylate with 100 pts. wt. of a
 polymer consisting mainly of alkyl (meth)acrylate with below 16C alkyl
 gp. It accounts for 0.05 to 80 wt.% of (A) + (B). Pref. polymer for
 (A) contains at least 50 mol.% of methyl (ethyl, propyl, butyl)
 (meth)acrylate and 2-ethylhexyl acrylate. It should pref. have a
 viscosity of 200 to 2000 cps when measured with 40 % toluene soln. at
 30 deg. C. Pref. perfluoroalkyl gp.-contg. monomer is 3,3,4,4,5,5,6,
 6,7,7,8,8,9,9,, 10,10,11,11,12,12 -heptadecafluorononyl-2-methyl-2
 -propionate.

- AVNATAGE - Coating has excellent water and oil repellency and is
 useful as antifouling paint. It can be applied readily by air
 spraying, electrostatic coating, dip coating and roll coating. (8pp
 Dwg.No.0/0)

AW - PVC METHACRYLATE

AKW - PVC METHACRYLATE

IW - WATER OIL REPEL SOLVENT COATING CONTAIN GRAFT POLYMER CONTAIN METHO
 ACRYLATE RESIN POLYVINYL CHLORIDE POLYVINYLIDENE CHLORIDE BUTYRAL RESIN

IKW - WATER OIL REPEL SOLVENT COATING CONTAIN GRAFT POLYMER CONTAIN METHO
 ACRYLATE RESIN POLYVINYL CHLORIDE POLYVINYLIDENE CHLORIDE BUTYRAL RESIN

NC - 001

OPD - 1984-08-17

ORD - 1986-03-13

PAW - (SHOW) SHOWA DENKO KK

TI - Water and oil repellent solvent coating - contg. graft polymer contg.
 (meth)acrylate, and resin of vinyl] chloride, vinylidene] chloride or
 butyral resin

THIS PAGE BLANK (USPTO)